

m)

# PHthalOCYANINE COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY AND COATING LIQUID FOR CHARGE-PRODUCING LAYER USING THIS COMPOSITION

Publication number: JP6175382

Publication date: 1994-06-24

Inventor: ITAGAKI MIKIO; HAYASHIDA SHIGERU; MATSUI MEGUMI; MORISHITA YOSHII; ISHIKAWA HIROKO

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/06; C09B67/20; C09B67/50; G03G5/06

- european:

Application number: JP19930017780 19930205

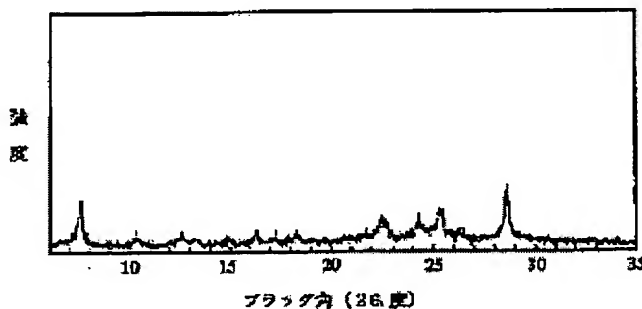
Priority number(s): JP19930017780 19930205; JP19920025215 19920212; JP19920266420 19921006

Report a data error here

## Abstract of JP6175382

**PURPOSE:**To provide a new phthalocyanine compsn., its production, an electrophotographic sensitive body having high sensitivity, and a coating liquid for a charge-producing layer using this compsn.

**CONSTITUTION:**This phthalocyanine compsn. has diffraction peaks at 7.5 deg., 22.5 deg., 24.3 deg., 25.3 deg., and 28.6 deg. Bragg angles (2theta+ or -0.2 deg.) in a CuKalpha X-ray diffraction spectra. The production method of this compsn., and an electrophotographic sensitive body and a coating liquid for a charge-producing layer using this compsn. are provided.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

m)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-175382

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 7 1	9221-2H		
	3 1 2	9221-2H		
C 0 9 B 67/20	B	7306-4H		
67/50	Z	7306-4H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 15 頁)

(21)出願番号	特願平5-17780	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)2月5日	(72)発明者	板垣 幹男 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-25215	(72)発明者	林田 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(32)優先日	平4(1992)2月12日	(72)発明者	松井 恵 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 若林 邦彦
(31)優先権主張番号	特願平4-266420		
(32)優先日	平4(1992)10月6日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

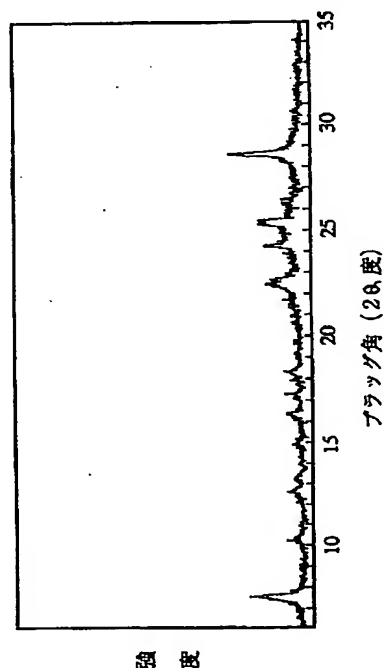
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フタロシアニン組成物、その製造法およびそれを用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗工液

(57)【要約】

【目的】 新規なフタロシアニン組成物、その製造法およびこれを用いた高感度な電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗工液を提供する。

【構成】 Cu K $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物、その製造法および該組成物を用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗工液。

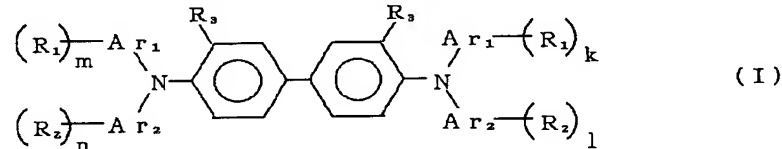


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物。

【請求項2】 チタニルフタロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物を、アモルファス状態とし、次いで有機溶剤で処理することを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物の製造法。

【請求項3】 導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機光導電性物質がCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいて\*



【請求項5】 請求項1のフタロシアニン組成物を含んだ電荷発生層用塗工液。

【請求項6】 さらに、バインダーとしてのポリビニルブチラール樹脂を含む請求項5記載の電荷発生層用塗工液。

【請求項7】 さらに、溶剤としての非ハロゲン系溶剤を含む請求項5及び請求項6記載の電荷発生層用塗工液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い感度を有する新規なフタロシアニン組成物、その製造法およびこれを用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗工液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の電子写真感光体としては、アルミニウム等の導電性基板の上に50 $\mu$ m程度のセレン(Se)膜を真空蒸着法により形成したものがある。しかし、このSe感光体は、波長500nm付近までしか感度を有していない等の問題がある。また、導電性基板の上に50 $\mu$ m程度のSe層を形成し、この上に更に数 $\mu$ mのセレン-テルル(Se-Te)合金層を形成した感光体があるが、この感光体は上記Se-Te合金のTeの含有率が高い程、分光感度が長波長にまで伸びる反面、Teの添加量が増加するにつれて表面電荷の保持特性が不良となり、事実上、感光体として使用できなくなるといふ重大な問題がある。

【0003】 また、アルミニウム基板の上に1 $\mu$ m程度

\*ブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン組成物である電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1のフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有する電荷発生層と、下記の一般式〔I〕(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2個のR<sub>3</sub>は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ独立してアリール基を表し、k、l、m及びnは、それぞれ独立して0~5の整数を示す)で表されるベンジジン誘導体を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層を有する複合型電子写真感光体。

## 【化1】

のクロロシアンブルー又はスクウアリウム酸誘導体をコーティングして電荷発生層を形成し、この上に絶縁抵抗の高いポリビニルカルバゾール又はピラゾリン誘導体とポリカーボネート樹脂との混合物を10~20 $\mu$ mコーティングして電荷輸送層を形成した所謂複合二層型の感光体もあるが、この感光体は700nm以上の光に対して感度を有していないのが実状である。

30 【0004】 近年、この複合二層型の感光体において、上記欠点を改善した、即ち、半導体レーザ発振領域800nm前後に感度を有する感光体も多く報告されているが、これらのうち多くのものが電荷発生材料としてフタロシアニン顔料を用い、その膜厚0.5~1 $\mu$ m程度の電荷発生層上にポリビニルカルバゾール、ピラゾリン誘導体又はヒドラゾン誘導体とポリカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂との絶縁抵抗の高い混合物を10~20 $\mu$ mコーティングして電荷輸送層を形成し複合二層型の感光体を形成している。

40 【0005】 フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

【0006】 例えばチタニルフタロシアニンには種々の結晶形が存在し、その結晶形の違いによって帯電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが報告されている。

【0007】 特開昭59-49544号公報には、チタニルフタロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2$ 度)が9.2度、13.1度、20.7度、

26.2度、27.1度に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X線回折スペクトル図が示されている。この結晶形のチタニルフトロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR)85%、感度( $E_{1/2}$ )0.57 lux·secである。

【0008】また特開昭59-166959号公報には、チタニルフトロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。X線回折スペクトルは、ピークの数少なく、かつ幅が広く、ブラッグ角( $2\theta$ )が7.5度、12.6度、13.0度、25.4度、26.2度および28.6度に強い回折ピークを与えることが示されている。この結晶形のチタニルフトロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR)86%、感度( $E_{1/2}$ )0.7 lux·secである。

【0009】更に特開昭64-17066号公報ではチタニルフトロシアニンの結晶形としてはブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)の主要ピークが少なくとも9.5度、9.7度、11.7度、15.0度、23.5度、24.1度および27.3度に有するものが好適であると記されている。

【0010】特開平2-131243号公報および特開平2-214867号公報では、チタニルフトロシアニンの結晶形としては、ブラッグ角が27.3度に主たる回折ピークを有するものが好適であると記されている。特開平2-131243号公報に記載される前記結晶形のチタニルフトロシアニンを電荷発生材料として用いた感光体の電子写真特性は、暗減衰(DDR)77.2%、感度( $E_{1/2}$ )0.38 lux·secである。

【0011】このように、フトロシアニン類は結晶形の違いによって電子写真特性が大きく異なり、その結晶形が電子写真感光体としての性能を左右する重要な因子である。特開平3-255456号公報には、2種以上のフトロシアニンをを用いた例が報告され、チタニルフトロシアニンと無金属フトロシアニンの混合物を電荷発生材料として用いた例が示されている。このようにチタニルフトロシアニンは結晶形変換によって非常に感度が高く、優れた特性を示している。しかし、その用途であるレーザプリンタ等では、高画質、高精細化が進んでおり、更に高感度な特性を有する電子写真感光体が求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い感度を有するフトロシアニン組成物、その製造法およびこれを用いた電子写真感光体ならびに電荷発生層用塗工液を提供するものである。

【0013】

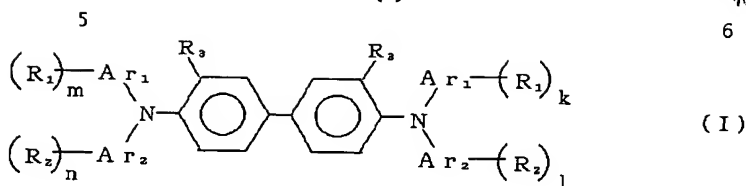
【課題を解決するための手段】本発明は、CuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主たる回折ピークを有するフトロシアニン組成物及びこれを含んだ電荷発生層塗工液に関する。

10 【0014】また、本発明は、チタニルフトロシアニン及び中心金属が3価のハロゲン化金属フトロシアニンを含むフトロシアニン混合物を、アモルファス状態とし、次いで有機溶剤で処理することを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主たる回折ピークを有するフトロシアニン組成物の製造法に関する。一般に、フトロシアニン混合物とは、原料に用いた2種以上のフトロシアニンの単なる物理的混合物であり、フトロシアニン混合物のX線回折パターンは、原料に用いたそれぞれのフトロシアニン単体のピークパターンの重ね合わせ(和)からなる。一方、本発明のフトロシアニン組成物とは原料に用いたフトロシアニンが分子レベルで混合したもので、X線解析パターンは、原料に用いたそれぞれのフトロシアニン単体のピークパターンの重ね合わせとは異なる別異のパターンとなる。

【0015】また、本発明は、導電性基材上に有機光導電性物質を含有する光導電層を有する電子写真感光体において、該有機光導電性物質がCuK $\alpha$ のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度および28.6度に主たる回折ピークを有するフトロシアニン組成物である電子写真感光体に関する。

【0016】また、本発明は、請求項1のフトロシアニン組成物を電荷発生材料として含有する電荷発生層と、下記的一般式〔I〕( $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表し、2個の $R_3$ は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表し、 $A_{r1}$ 及び $A_{r2}$ は、それぞれ独立してアリール基を表し、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して0~5の整数を示す)で表されるベンジジン誘導体を電荷輸送物質として含有する電荷輸送層を有する複合型電子写真感光体に関する。

【化2】



【0017】以下、本発明について詳述する。本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、特開平3-71144号公報の記載に準じて得ることができる。チタニルフタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル18.4g(0.144モル)を $\alpha$ -クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熱時濾過して、 $\alpha$ -クロロナフタレン、メタノールの順で洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返し、メタノールで洗浄する。次に、200mlの100℃に加熱したN-メチル-2-ピロリドンで洗浄し、ついでメタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタニルフタロシアニンが得られる(収率46%)。

【0018】本発明で用いられる中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニン化合物において中心金属としての3価の金属は、In、Ga、Al等が挙げられハロゲンとしては、Cl、Br等が挙げられ、またフタロシアニン環にハロゲン等の置換基を有していてもよい。該化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、モノハロゲン金属フタロシアニンおよびモノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガニックケミストリー〔Inorganic Chemistry, 19, 3131 (1980)〕および特開昭59-44054号公報に記載されている。モノハロゲン金属フタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル78.2ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100ml中に入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、続いて0℃まで冷した後、ろ過し、結晶をメタノール、トルエン、アセトンの順で洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0019】また、モノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル156ミリモルおよび三ハロゲン化金属37.5ミリモルを混合して300℃で、熔融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いて $\alpha$ -クロロナフタレンで洗浄する。

【0020】本発明において、チタニルフタロシアニンおよび中心金属が3価のハロゲン化金属フタロシアニンを含むフタロシアニン混合物の組成比率は、帯電性、暗

減衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることが好ましく、50~90重量%の範囲であることがより好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0021】フタロシアニン混合物はアシッドベースト法によりアモルファス状態とすることができる。例えば、フタロシアニン混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却した純水1リットルに滴下し再沈させる。ろ過後沈殿を純水ついでメタノール/純水混合液で十分に洗浄した後110℃で乾燥しフタロシアニン組成物の粉末を得る。このようにして得られるフタロシアニン組成物のX線回折スペクトルは、明確な鋭いピークがなくなり幅の広いアモルファス状態を表わすスペクトルとなる。アモルファス状態とする方法としては、上記濃硫酸を用いるアシッドベースト法以外に乾式のミリングによる方法もある。

【0022】このようにしてフタロシアニン混合物をアモルファス状態としたものを有機溶剤で処理することによって結晶変換し、本発明の特定の回折ピークを有するフタロシアニン組成物を得ることができる。例えば、アモルファス状態としたフタロシアニン混合物の粉末1gをメチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤10mlに入れ加熱攪拌する(上記粉末/溶剤(重量比)は、1/1~1/100である)。加熱温度は50℃~200℃、好ましくは80℃~150℃であり、加熱時間は1時間~12時間、好ましくは2時間~6時間である。加熱攪拌終了後ろ過しメタノールで洗浄し60℃で真空乾燥し本発明のフタロシアニン組成物の結晶700mgを得ることができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエタノール、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセテートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ピリジン、N-メチル-2-ピロリドン、キノリン、ピコリ

ン等の高極性溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤などが挙げられる。これらのうちケトン類及び高極性溶剤が好ましく、そのうちでもN-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、メチルエチルケトン及びジエチルケトンが好ましい。

【0023】本発明に係る電子写真感光体は、導電性支持体の上に光導電層を設けたものである。本発明において、光導電層は、有機光導電性物質を含む層であり、有機光導電性物質の被膜、有機光導電性物質と結合剤を含む被膜、電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型被膜等がある。

【0024】上記有機光導電性物質としては、上記フタロシアニン組成物が必須成分として用いられ、さらに公知のものを併用することができる。また、有機光導電性物質としては上記フタロシアニン組成物に電荷を発生する有機顔料及び／又は電荷輸送性物質を併用することが好ましい。なお、上記電荷発生層には該フタロシアニン組成物及び／又は電荷を発生する有機顔料が含まれ、電荷輸送層には電荷輸送性物質が含まれる。

【0025】上記電荷を発生する有機顔料としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノン系、インジゴイド系、キナクリドン系、ベリレン系、メチン系、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\chi$ 型等の各種結晶構造を有する無金属タイプ又は金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を発生することが知られている顔料が使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37543号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報等に開示されている。また、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92,255号公報などに開示されている $\pi'$ 、 $\eta$ 及び $\eta'$ 型無金属フタロシアニンも使用可能である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用可能である。

【0026】上記電荷輸送性物質としては、高分子化合物では、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が挙げられ、低分子化合物

のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムピレン、2-フェニルピレン、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-フェニルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、p-(ジメチルアミノ)-スチルベン、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジメチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、2-(4-ジプロピルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-フルオロフェニル)-1,3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェニルアミン、ベンジジン、これらの誘導体等がある。電荷輸送性物質としては、特に、前記一般式[1]で表されるベンジジン誘導体が好ましい。一般式[1]において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。フルオロアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ基、2,3-ジフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、1H,1H-ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロiso-プロポキシ基、1H,1H-ペンタフルオロプロトキシ基、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロプロトキシ基、4,4,4-トリフルオロプロトキシ基等のフルオロアルコキシ基が挙げられる。例えば、下記のNo.1~No.6の化合物等が挙げられる。

【0027】

【化3】

10

20

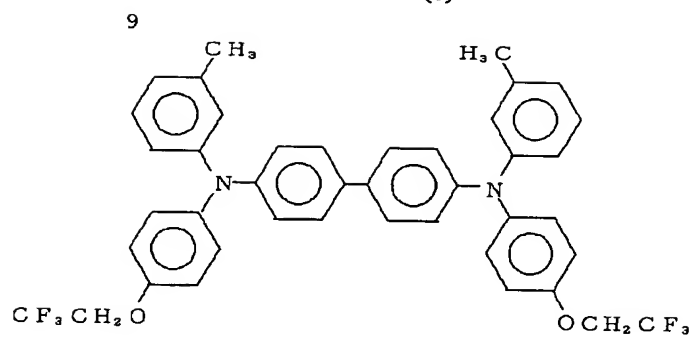
30

40

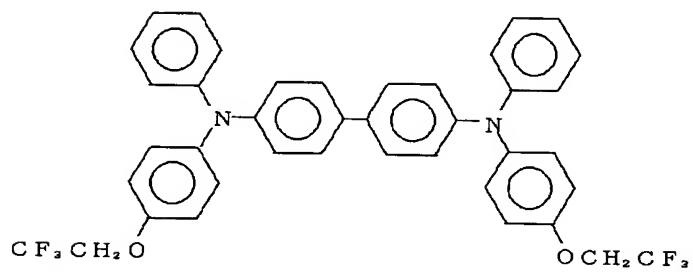
(6)

特開平6-175382

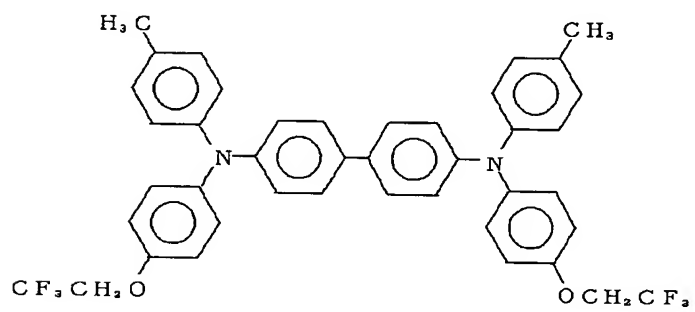
10



NO. 1



NO. 2



NO. 3

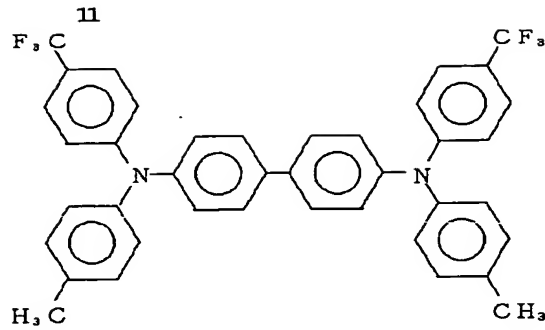
〔化4〕



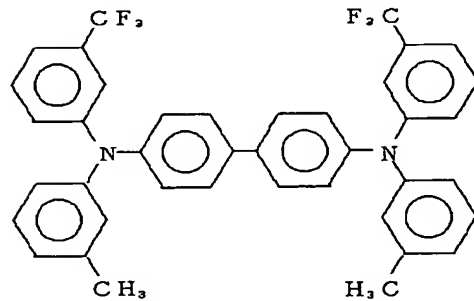
(7)

特開平6-175382

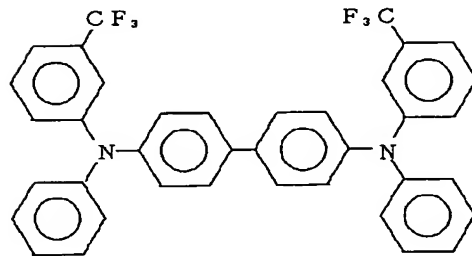
12



NO. 4



NO. 5



NO. 6

【0028】上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて用いる電荷を発生する有機顔料（両方で前者とする）と電荷輸送性物質（後者とする）とを混合して使用する（単層型の光導電層を形成する場合）は、後者／前者が重量比で10/1～2/1の割合で配合するのが好ましい。このとき、結合剤をこれらの化合物全量（前者+後者）に対して0～500重量%、特に30～500重量%の範囲で使用するのが好ましい。これらの結合剤を使用する場合、さらに、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0029】電荷発生層及び電荷輸送層からなる複合型の光導電層を形成する場合、電荷発生層中には、上記フタロシアニン組成物及び必要に応じて電荷を発生する有機顔料が含有され、結合剤をフタロシアニン組成物と該有機顔料の総量に対して500重量%以下の量で含有させてもよく、また、上記した添加剤を該フタロシアニン組成物と有機顔料の総量に対して5重量%以下で添加してもよい。また、電荷輸送層には、上記した電荷輸送性物質が含有され、さらに、結合剤を該電荷輸送性物質に対して500重量%以下で含有させてもよい。電荷輸送性物質が低分子量化合物の場合は、結合剤を該化合物に

対して50重量%以上含有させることが好ましい。

【0030】上記した場合すべてに使用し得る結合剤としては、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルピレン等が挙げられる。また、熱及び／又は光によって架橋される熱硬化型樹脂及び光硬化型樹脂も使用できる。ポリビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂とを組み合わせた熱硬化型樹脂は、高強度、高耐摩耗性、低吸湿性であり好ましい。

【0031】いずれにしても絶縁性で通常の状態で被膜を形成しうる樹脂、並びに熱及び／又は光によって硬化し、被膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。上記添加剤としての可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられ、流動性付与剤としては、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（バスフ社製）等が

挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定されればよい。

【0032】本発明において導電性基材とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

【0033】本発明の電子写真感光体は、導電性基材の上に光導電層を形成したものである。光導電層の厚さは5~50 $\mu$ mが好ましい。光導電層として電荷発生層及び電荷輸送層の複合型を使用する場合、電荷発生層は好ましくは0.001~10 $\mu$ m、特に好ましくは0.2~5 $\mu$ mの厚さにする。0.001 $\mu$ m未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10 $\mu$ mを越えると、電子写真特性が低下する傾向にある。電荷輸送層の厚さは好ましくは5~50 $\mu$ m、特に好ましくは8~25 $\mu$ mである。5 $\mu$ m未満の厚さでは、初期電位が低くなり、50 $\mu$ mを越えると、感度が低下する傾向がある。

【0034】導電性基材上に、光導電性基材を形成するには、有機光導電性物質を導電性基材に蒸着する方法、有機光導電性物質及び必要に応じその他の成分をトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-イソブチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤に均一に溶解又は分散させて導電性基材上に塗布し、乾燥する方法などがある。環境衛生等の点から芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤等の非ハロゲン系の溶剤の使用が好ましい。塗布法としては、スピンコート法、浸漬法等を採用できる。電荷発生層及び電荷輸送層を形成する場合も同様に行うことができるが、この場合、電荷発生層と電荷輸送層は、どちらを上層としてもよく、電荷発生層を二層の電荷輸送層ではさむようにしてもよい。

【0035】本発明のフタロシアニン組成物をスピンコート法により塗布する場合、フタロシアニン組成物をクロロホルム等又はトルエン等のハロゲン化溶剤又は非極性溶剤に溶かして得た塗布液を用いて回転数3000~7000rpmでスピンコーティングするのが好ましく、また、浸漬法によって塗布する場合には、フタロシアニン組成物をメタノール、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン溶剤にボールミル、超音波等を用いて分散させた塗液に導電性基板を浸漬するのが好ましい。

【0036】本発明の電子写真感光体は、更に、導電性基材のすぐ上に薄い接着層又はバリア層を有していてもよく、表面に保護層を有していてもよい。

【0037】

【実施例】以下、実施例をあげて、本発明を詳細に説明する。

【0038】実施例1

チタニルフタロシアニン0.75gと塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却した純水1リットルに滴下し再沈させた。ろ過後沈殿を純水についてメタノール/純水混合液で十分に洗浄した後110℃で乾燥し粉末を得た。この粉末1gをN-メチル-2-ピロリドン10mlに入れ加熱攪拌(150℃、1時間)した。濾過後、メタノールで洗浄して60℃で真空乾燥し、本発明のフタロシアニン組成物の結晶0.78gを得た。この結晶のX線回折スペクトルを図1として示した。

【0039】上記のフタロシアニン組成物1.5g、シリコン樹脂KR-255(信越化学工業社製)1g及び1,2-ジクロロエタン98gを配合し、遊星ボールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板(導電性基材100mm×100mm×0.1mm)上に塗工し、140℃で1時間乾燥して厚さ0.5 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。上記のNo.1の電荷輸送性物質1.5g、ポリカーボネート樹脂ユーピロンS-3000(三菱瓦斯化学社製)1.5g及び塩化メチレン15.5gを配合して得られた塗布液を上記基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。この電子写真感光体の電子写真特性を静電複写紙試験装置(川口電気社製、モデルSP-428)により測定した。暗時で-5kVのコロナ放電により帯電させて10秒後の初期帯電Vo(-V)、30秒後の暗減衰DDR(%),照度21uxの白色光で露光した時の白色光感度E<sub>1/2</sub>(lux·sec)を求めた。分光感度はシンシア30HC(緑屋電気製)により測定した。初期表面電位-700V、露光波長780nm、露光時間50msecで、露光後0.2秒間で表面電位を半減させるのに要する照射エネルギー量、すなわち、分光感度E<sub>90</sub>( $\mu$ J/cm<sup>2</sup>)を求めた。解像度は、電子写真特性の測定後の電子写真感光体の表面電位が-600V~-700Vになるようにコロナ放電によって帯電させ、次いで、電子写真学会チャートNO.1-Tを原画として100lux·secで像露光し、次いで、正帯電しているトナーで現像し、作成されたトナー像を白紙に転写し、定着して試験し、定着して試験画像を得、1mmあたりに判別できる細線の数によって評価した。なお、各試験において使用したトナー及び転写・定着方法は同一とした。電子写真感光体の製造直後(初期)の解像度及び電子写真感光体の断片(60mm×70mm)をコロナ帯電(表面電位-1000V±100V)及び除電(波長500nmの光を照射、露光量5 $\mu$ J/m<sup>2</sup>)を10'回繰り返した後の解像度を評価した。

50 【0040】実施例2~4

実施例1においてチタニルフタロシアンと塩化インジウムフタロシアンとの組成比率を表1に示すようにした以外は実施例1に準じて結晶を製造した。

#### 【0041】比較例1

実施例1においてフタロシアン混合物に代えてチタニルフタロシアンのみを用いた以外は実施例1に準じて結晶を製造した。この結晶のX線回折スペクトルを図2として示した。

#### 比較例2

実施例1においてフタロシアン組成物の代わりに塩化インジウムフタロシアンのみを用いた以外は実施例1に準じて結晶を製造した。この結晶のX線回折スペクトル\*

表 1

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>s0</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初期	帯電・除電 10'回後
実施例1	75	25	1020	66.9	0.8	0.30	12.5	12.5
2	90	10	1040	66.7	0.8	0.32	12.5	12.5
3	25	75	850	44.7	1.2	0.66	12.5	10.0
4	50	50	880	43.2	1.0	0.57	12.5	10.0
比較例1	100	0	1010	45.5	1.3	0.72	12.5	6.3
2	0	100	820	43.9	3.0	1.54	12.5	6.3
3	75	25	320	5.0	—	—	3.2	1.6

#### 【0043】実施例5～8

実施例1～4においてN-メチル-2-ピロリドンの代わりにメチルエチルケトンを用いて有機溶剤処理した以外は実施例1～4に準じて結晶を製造した。この結晶のX線回折スペクトルを図5に示した。

#### 【0044】比較例4、5

比較例1、2においてN-メチル-2-ピロリドンの代※

表 2

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>s0</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初期	帯電・除電 10'回後
実施例5	75	25	920	64.3	0.6	0.26	12.5	12.5
6	90	10	920	55.7	0.5	0.24	12.5	12.5
7	25	75	670	19.4	1.0	0.60	10.0	10.0
8	50	50	740	21.6	0.8	0.46	10.0	10.0
比較例4	100	0	660	9.1	2.6	1.42	6.3	3.2
5	0	100	600	16.7	3.2	1.73	10.0	4.0

#### 【0046】実施例9～12

実施例1～4において塩化インジウムフタロシアンの代わりに臭化インジウムフタロシアンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.2の電荷輸送性物質を用いた以外は実施例1～4に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製造した。

\*ルを図3として示した。

#### 比較例3

チタニルフタロシアン0.75gと塩化インジウムフタロシアン0.25gからなるフタロシアン混合物を硫酸50mlに溶解し、これを氷水で冷却した純水1リットルに滴下し再沈させた。ろ過後、純水ついでメタノール/純水混合水で洗浄した後110℃で乾燥し粉末を得た。この粉末のX線回折スペクトルを図4に示した。

電子写真特性は、実施例に準じて評価した。

【0042】実施例1～4及び比較例1～3の電子写真特性を表1に示した。

【表1】

※わりにメチルエチルケトンを用いて有機溶剤処理した以外は比較例1、2に準じて結晶を製造した。結晶のX線回折スペクトルを、それぞれ、図6、7に示した。

【0045】実施例5～8及び比較例4、5の電子写真特性を表2に示した。

【表2】

#### 【0047】比較例6

比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.2の電荷輸送性物質を用いた以外は比較例1に準じて電子写真感光体を製造した。

#### 比較例7

50 比較例2において塩化インジウムフタロシアンの代わ

りに臭化インジウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.2の電荷輸送性物質を用いた以外は比較例2に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製造した。

比較例8

比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わ\*

表 3

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>80</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初 期	帯電・除電 10 <sup>4</sup> 回後
実施例9	75	25	820	69.7	0.7	0.28	12.5	12.5
10	90	10	880	57.1	0.9	0.37	12.5	12.5
11	25	75	770	44.2	1.4	0.77	12.5	10.0
12	50	50	810	45.0	1.1	0.65	12.5	10.0
比較例6	100	0	990	44.9	1.4	0.72	10.0	6.3
7	0	100	750	42.1	3.2	1.71	10.0	4.0
8	75	25	300	5.7	—	—	3.2	1.6

【0049】実施例13～16

実施例1～4において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.3の電荷輸送性物質を用いた以外は実施例1～4に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製造した。

【0050】比較例9

比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.3の電荷輸送性物質を用いた以外は比較例1に準じて電子写真感光体を製造した。

比較例10

※

表 4

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>80</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初 期	帯電・除電 10 <sup>4</sup> 回後
実施例13	75	25	820	66.9	0.7	0.31	12.5	12.5
14	90	10	850	56.8	1.0	0.42	12.5	12.5
15	25	75	700	38.1	1.7	0.93	10.0	10.0
16	50	50	700	42.3	1.2	0.67	12.5	10.0
比較例9	100	0	980	44.2	1.3	0.72	10.0	6.3
10	0	100	660	23.4	3.9	2.05	8.0	4.0
11	75	25	290	5.2	—	—	3.2	1.6

【0052】実施例17～20

実施例1～4において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の化合物1.5gの代わりに上記のNo.4の化合物1gを用いた以外は実施例1～4に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光

50

※りに臭化インジウムフタロシアニンを用いた以外は比較例3に準じて粉末を得、これを用いた電子写真感光体を製造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同じであった。

【0048】実施例9～12及び比較例6～8の電子写真特性を表3に示した。

【表3】

20※比較例2において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質の代わりに上記のNo.3の電荷輸送性物質を用いた以外は比較例2に準じて結晶及び電子写真感光体を製造した。

比較例11

比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化ガリウムフタロシアニンを用いた以外は比較例3に準じて粉末を得、電子写真感光体を製造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同じであった。

【0051】実施例13～16及び比較例9～11の電子写真特性を表4に示した。

【表4】

体を製造した。

【0053】比較例12

比較例1において電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質1.5gの代わりに上記のNo.4の電荷輸送性物質1gを用いた以外は比較例1に準じて電子写真感光体を製造した。

## 比較例13

比較例2において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用い、かつ、電荷輸送材料として上記のNo.1の電荷輸送性物質1.5gの代わりに上記のNo.4の電荷輸送性物質1gを用いた以外は比較例2に準じて結晶及びこれを用いた電子写真感光体を製造した。

## 比較例14

\* 比較例3において塩化インジウムフタロシアニンの代わりに塩化アルミニウムフタロシアニンを用いた以外は比較例3に準じて粉末を得、これを用いた電子写真感光体を製造した。この粉末のX線回折スペクトルは図4と同じであった。

【0054】実施例17～20及び比較例12～14の電子写真特性を表5に示した。

【表5】

\*  
表 5

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>50</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初 期	帯電・除電 10 <sup>4</sup> 回後
実施例17	75	25	880	57.9	1.1	0.45	12.5	12.5
18	90	10	930	55.3	1.2	0.49	12.5	12.5
19	25	75	480	14.9	1.5	0.83	8.0	8.0
20	50	50	540	29.5	1.3	0.72	10.0	10.0
比較例12	100	0	970	42.2	1.5	0.83	10.0	6.3
13	0	100	420	9.7	2.6	1.38	6.3	3.2
14	75	25	250	4.7	—	—	3.2	1.6

【0055】実施例21～24

実施例1におけるシリコン樹脂KR-255 1gをポリビニルブチラール樹脂エスレックBL-S(積水化学社製)0.9g及びメラミン樹脂ML351W(日立化成工業社製)0.1gに変更し、1,2-ジクロロエタン98gを2-メトキシエタノール49g及びテトラヒ

※ドフロラン49gに変更した以外は、実施例1、実施例2～4と同様に行った。

【0056】実施例21～24の電子写真特性を表6に示した。

【表6】

表 6

	TiOPc (wt%)	InPcCl (wt%)	初期帯電 Vo(-V)	暗減衰 DDR(%)	白色光感度 E <sub>1/2</sub> (lux·sec)	分光感度 E <sub>50</sub> (μJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (本/mm)	
							初 期	帯電・除電 10 <sup>4</sup> 回後
実施例21	75	25	980	64.2	0.7	0.30	12.5	12.5
22	90	10	1010	64.3	0.7	0.31	12.5	12.5
23	25	75	840	42.8	1.2	0.65	12.5	10.0
24	50	50	850	42.2	1.0	0.55	12.5	10.0

また、実施例21～24のものは、その電荷輸送層の吸水率は低く、高温高湿下でも電子写真特性の低下はみられなかった。

【0057】

【発明の効果】本発明の製造法によって得られる新規なフタロシアニン組成物を含んだ電荷発生層用塗液を用いた電子写真感光体は、帯電性、暗減衰、感度、解像度等の電子写真特性が優れており、従来よりも更に高密度、高画質が要求される電子写真プロセスに好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】N-メチル-2-ピロリドンで処理したフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

【図2】N-メチル-2-ピロリドンで処理したチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル。

40 【図3】N-メチル-2-ピロリドンで処理した塩化インジウムフタロシアニンのX線回折スペクトル。

【図4】チタニルフタロシアニンと塩化インジウムフタロシアニンの混合物を硫酸でアモスファス状態としたもののX線回折スペクトル。

【図5】メチルエチルケトンで処理したフタロシアニン組成物のX線回折スペクトル。

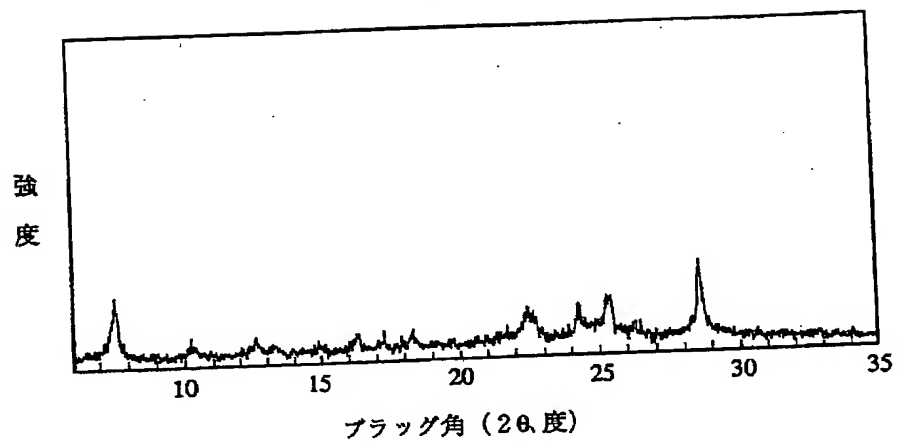
【図6】メチルエチルケトンで処理したチタニルフタロシアニンのX線回折スペクトル。

【図7】メチルエチルケトンで処理した塩化インジウムフタロシアニンのX線回折スペクトル。

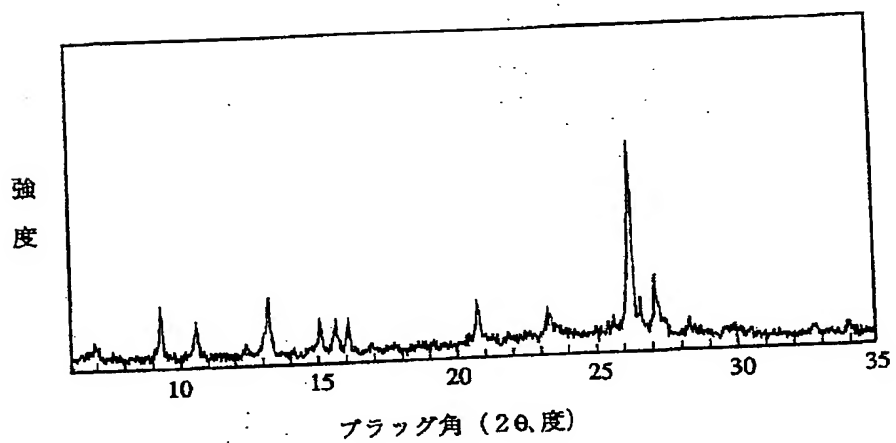
(12)

特開平6-175382

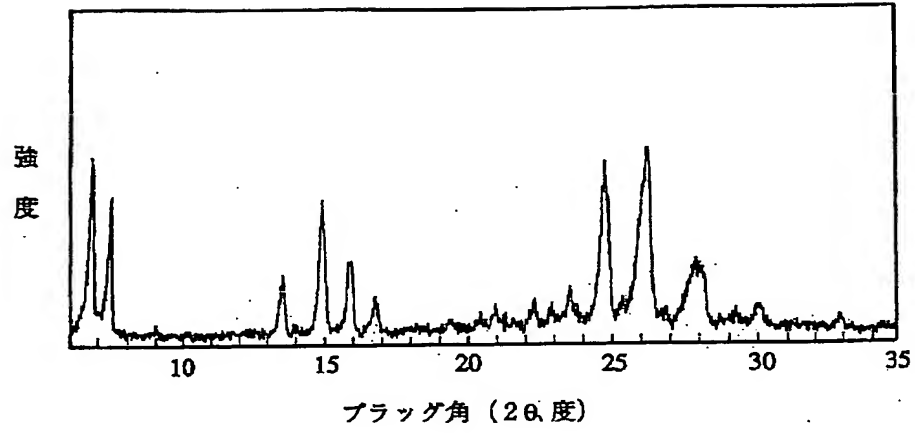
【図1】



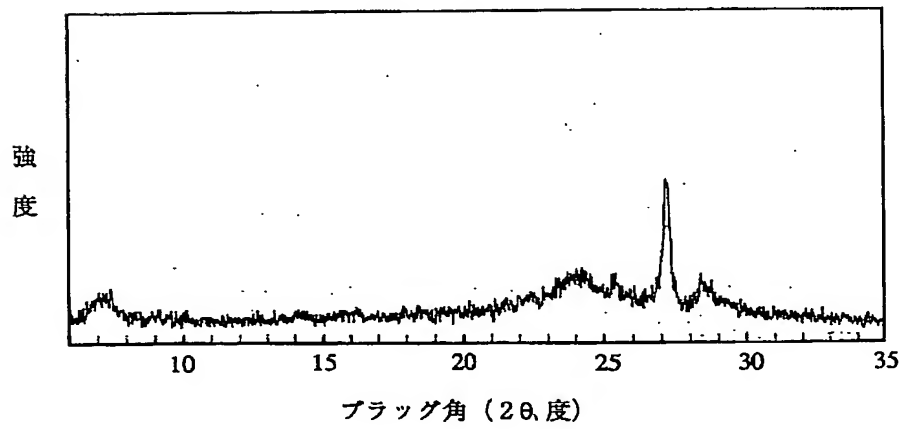
【図2】



【図3】



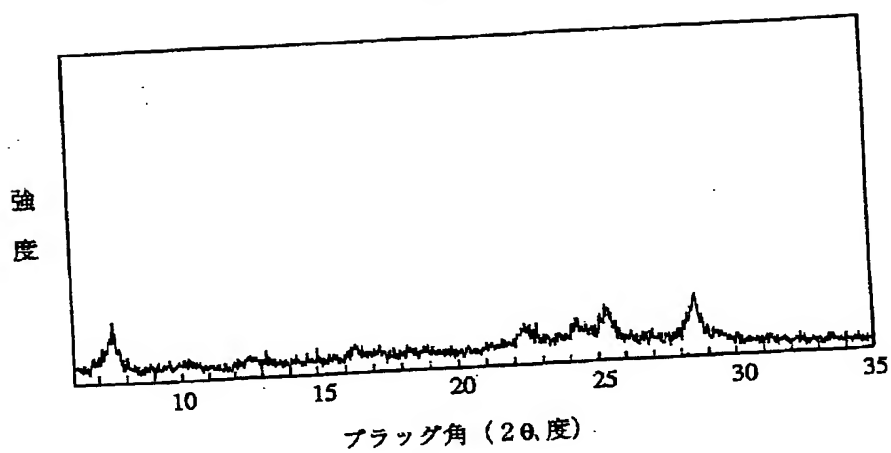
【図4】



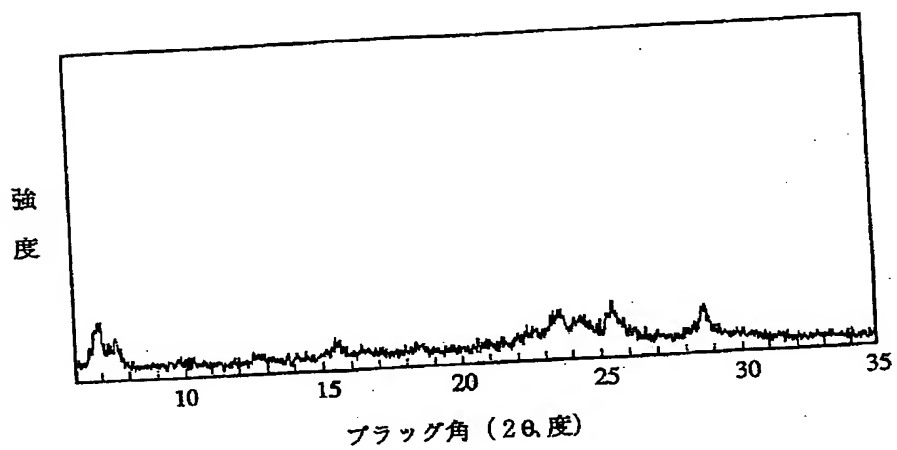
(14)

特開平6-175382

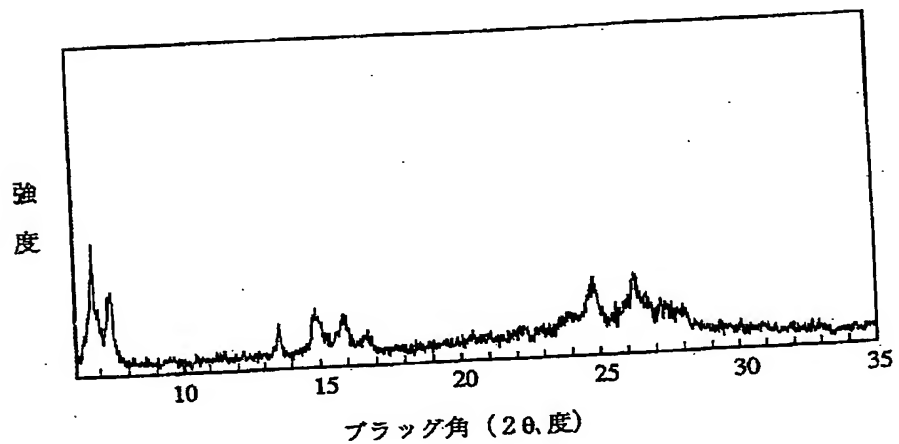
【図5】



【図6】



【図7】





フロントページの続き

(72)発明者 森下 芳伊  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 石川 裕子  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内

**This Page Blank (uspto)**